

DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03847184      **\*\*Image available\*\***

**ORGANIC MEMBRANOUS ELECTRO-LUMINESCENCE(EL) ELEMENT**

PUB. NO.:            04-212284    **[JP 4212284   A]**  
PUBLISHED:        August 03, 1992 (19920803)  
INVENTOR(s):      ITO YUICHI  
                     TOMIKAWA NORITOSHI  
                     MINATO TAKAO  
APPLICANT(s):    TOPPAN PRINTING CO LTD [000319] (A Japanese Company or  
                     Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.:        03-037937    **[JP 9137937]**  
FILED:             February 07, 1991 (19910207)  
INTL CLASS:       [5] H05B-033/04; H01L-029/28; H01L-033/00; H05B-033/26  
JAPIO CLASS:      43.4 (ELECTRIC POWER -- Applications);  
                     42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components);  
                     44.9 (COMMUNICATION -- Other)  
JAPIO KEYWORD: R003 (ELECTRON BEAM); R011 (LIQUID CRYSTALS); R116  
                     (ELECTRONIC MATERIALS -- Light Emitting Diodes, LED);  
                     R124 (CHEMISTRY -- Epoxy Resins); R125 (CHEMISTRY --  
                     Polycarbonate Resins); R135 (METALS -- Amorphous Metals)  
JOURNAL:           Section: E, Section No. 1293, Vol. 16, No. 554, Pg. 151,  
                     November 25, 1992 (19921125)

**ABSTRACT**

**PURPOSE:** To obtain an organic membranous EL element which is hardly deteriorated even in the air by providing a sealing layer consisting of a metal oxide, a metal fluoride, or a metal sulfide, on the surface of an element at the cathode side.

**CONSTITUTION:** An organic membranous electro-luminescence(EL) element is composed by laminating at least an anode 2, a positive hole pouring and transport layer 3, an organic electron transport luminous layer 4, and a cathode 5, or at least an anode 2, a positive hole pouring and transport layer 3, an organic luminous layer, an electron pouring and transport layer, and a cathode 5, in this order, on a substrate 1. A sealing layer 6 which consists of a metal oxide, a metal fluoride, or a metal sulfide is provided on the element. By the sealing layer 6, the organic membranous EL element is sealed airtight, being hardly deteriorated even in the air, and a long service life can be realized.

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009177701      \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1992-305136/199237

XRAM Acc No: C92-135903

XRPX Acc No: N92-233521

**Organic thin film electroluminescence device - has anode layer on substrate, positive hole injection transport layer, organic electron transport luminescence layer and cathode layer**

Patent Assignee: TOPPAN PRINTING CO LTD (TOPP )

Number of Countries: 001    Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 4212284	A	19920803	JP 9137937	A	19910207	199237 B

Priority Applications (No Type Date): JP 90112951 A 19900427

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 4212284	A		8	H05B-033/04	

**Abstract (Basic): JP 4212284 A**

EL device has an anode layer on a substrate, positive hole injection transport layer, organic electron transport luminescence layer, and a cathode layer, or has an anode layer on a substrate, positive hole injection transport layer, an organic luminescence layer, electron injection transport layer and cathode layer. A sealing layer composed of metal oxide, metal fluoride or metal sulphide is formed on the cathode layer surface. The anode e.g. consists of glass coated with a transparent electroconductive layer e.g. composed of ITO or Zn-Al oxide formed by sputtering or vacuum deposition, or consists of metal e.g. Au, Pt or Ni, or semiconductor e.g. silicon, Ga-P, amorphous Si carbide. The sealing layer e.g. consists of Si dioxide, Si monoxide, Ge oxide, Mo oxide, Ge sulphide, Sn sulphide. Mg fluoride, Li fluoride, Ba fluoride, Al fluoride or Fe fluoride. USE/ADVANTAGE - The EL device shows low work function, excellent stability, high light emission, and excellent deterioration resistance in air atmosphere.

Dwg.3/5

Title Terms: ORGANIC; THIN; FILM; ELECTROLUMINESCENT; DEVICE; ANODE; LAYER; SUBSTRATE; POSITIVE; HOLE; INJECTION; TRANSPORT; LAYER; ORGANIC; ELECTRON; TRANSPORT; LUMINESCENT; LAYER; CATHODE; LAYER

Derwent Class: L03; M13; U12; U14

International Patent Class (Main): H05B-033/04

International Patent Class (Additional): H01L-029/28; H01L-033/00; H05B-033/26

File Segment: CPI; EPI

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2776040号

(45)発行日 平成10年(1998) 7 月16日

(24)登録日 平成10年(1998) 5 月 1 日

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

H05B 33/04

H05B 33/04

H01L 33/00

H01L 33/00

N

H05B 33/26

H05B 33/26

請求項の数2 (全7頁)

(21)出願番号 特願平3-37937

(22)出願日 平成3年(1991) 2 月 7 日

(65)公開番号 特開平4-212284

(43)公開日 平成4年(1992) 8 月 3 日

審査請求日 平成6年(1994)12月20日

(31)優先権主張番号 特願平2-112951

(32)優先日 平2(1990) 4 月27日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(73)特許権者 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72)発明者 伊藤 祐一

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版  
印刷株式会社内

(72)発明者 富川 典俊

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版  
印刷株式会社内

(72)発明者 湊 孝夫

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版  
印刷株式会社内

審査官 山岸 利治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機薄膜EL素子

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に、少なくとも陽極、正孔注入輸送層、有機電子輸送発光層、陰極、または少なくとも陽極、正孔注入輸送層、有機発光層、電子注入輸送層、陰極の順で構成される有機薄膜EL素子において、前記陰極が、アルカリ金属元素を含む陰極層と、Mg、Sn、Al、In、Ni、Cu、Ag、Au、Pt、Znから選ばれる金属元素を含む難腐食性金属陰極層を積層し、かつ、前記陰極上に金属酸化物、金属硫化物または金属硫化物からなる封止層を設けたことを特徴とする有機薄膜EL素子。

【請求項2】前記封止層がGeOからなることを特徴とする請求項1記載の有機薄膜EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

2

【産業上の利用分野】本発明は、電気的な発光、すなわちエレクトロルミネセンス（以下、単にELという）を用いたEL素子に関し、更に詳しくは、少なくとも陽極、正孔注入輸送層、有機電子輸送発光層、陰極、もしくは少なくとも陽極、正孔注入輸送層、有機発光層、電子注入輸送層、陰極の順で構成される有機薄膜EL素子に関するものである。

【従来技術】

【0002】従来のEL素子は、電極間に高抵抗な絶縁層を設けた交流駆動型のものが主流で、それらは分散型EL素子と薄膜型EL素子に大きく分類される。分散型EL素子の構造は、樹脂バインダー中に分散させた高誘電率のチタン酸バリウム等の粉末を、背面電極となるアルミ箔上に数10 $\mu$ mの厚さにコーティングして絶縁層とし、その上に樹脂バインダー中に分散した硫化亜鉛系

の発光体層を設け、更にその上に透明電極を積層したものである。この型の素子は、安価で大面積、厚さ1mm以下の面発光体を得られ、液晶表示装置用バックライト等の用途があるが、輝度が低下しやすい。

【0003】薄膜EL素子は、ガラス板に酸化インジウム～酸化錫（以下単にITOという）等を被覆した透明電極基板上に、絶縁層としてスパッタリング法等により酸化イットリウム等の誘電体薄膜層を数千Å形成し、その上にZnS系、ZnSe系、SrS系、CaS系等の蛍光体薄膜を電子ビーム蒸着、スパッタリング法等で数千Å程度積層し、さらに誘電体薄膜層、アルミ等の背面電極の順に積層された構造になっている。電極間の膜厚は1～2μm以下である。薄膜型EL素子は長寿命で高精細な表示が可能でポータブル型コンピュータ用ディスプレイ等の用途に適しているが、高価である。

【0004】どちらの型のEL素子の場合も十分な輝度を得るためには100V以上の交流高電圧を要する。しかし、例えば、電池でEL素子を発光させる際には、昇圧トランスを要するため、EL素子が1mm以下の薄型であっても組み込まれた機器全体の厚さを薄くするのは困難であった。

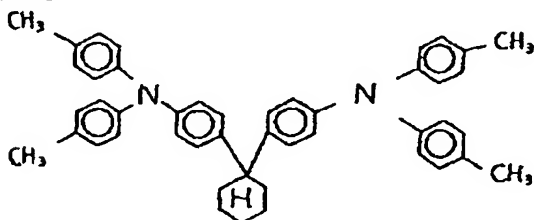
【0005】そこで近年、昇圧トランス等の不要な低電圧直流駆動のEL素子を目指した研究が行なわれており、その一つとして有機薄膜EL素子の研究が行われている。

【0006】特開昭57-51781号公報、特開昭59-194393号公報、特開昭63-264692号公報、特開昭63-295695号公報、ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス第25巻第9号773頁（1986年）、アプライド・フィジックス・レター第51巻第12号913頁（1987年）、およびジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス第65巻第9号3610頁（1989年）等によれば、従来、この種の有機薄膜EL素子は、以下のように作られている。

【0007】まず、ガラス等の透明絶縁性の基板上に蒸着又はスパッタリング法等で形成した金やITOの透明導電性被膜の陽極上に、まず正孔注入輸送層として銅フタロシアニン、ポリ3-メチルチオフェン、あるいは「化1」で示される化合物：

【0008】

【化1】

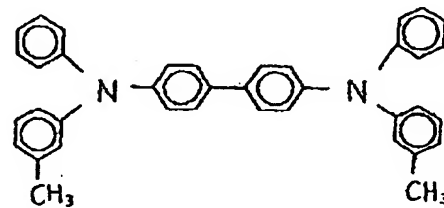


【0009】1,1-ビス（4-ジーバラートリルアミ

ノフェニル）シクロヘキサン（融点181.4℃～182.4℃）、あるいは「化2」で示される化合物：

【0010】

【化2】



【0011】N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（融点159℃～163℃）等のテトラフェニルジアミン誘導体の層を、蒸着や電解重合法等で1μm程度以下の厚さに単層又は積層して形成する。

【0012】次に正孔注入輸送層上に、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体、トリス（8-キノリノール）アルミニウム等の有機蛍光体を蒸着、又は樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより有機電子輸送発光層を1.0μm程度以下の厚さで形成する。最後に、その上に陰極としてMg, In, Alの単体金属、またはMgとAgの合金（原子比10:1）等を蒸着する。

【0013】以上のように作られた素子は、透明電極側を陽極として20～30V以下の直流低電圧に印加することにより発光層に正孔と電子が注入され、その再結合により発光し1000cd/m<sup>2</sup>程度の輝度を得られている。

【0014】また、アプライド・フィジックス・レター第57巻第6号531頁（1990年）等によると、安達らは図3に示したように、ITOの陽極上に正孔注入輸送層としてN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、有機発光層として1-〔4-N, N-ビス（P-メトキシフェニル）アミノスチリル〕ナフタレン、電子注入輸送層として2-（4-ビフェニル）-5-（4-tert-ブチルフェニル）-1, 3, 4-オキサジアゾール（以下、単にBPBDという）、陰極としてMgとAgの合金を順に積層して得た有機薄膜EL素子を作り、同様に20～30V以下の直流低電圧で1000cd/m<sup>2</sup>程度のEL発光を得ている。

【0015】ここで、有機薄膜EL素子に用いる陰極材料の好ましい条件を考えると、①有機薄膜への密着性が良い。②酸化しにくく安定。③有機薄膜材料の最低空軌道（以下単にLUMOという）のエネルギーレベルへの電子注入がしやすいように低仕事関数である。等があげられる。

【0016】従来、最も用いられてきた陰極材料Mg-Ag合金（原子比10:1、仕事関数約3.8eV）

は、C. W. Tangらが開発したもので、低仕事関数のMg（仕事関数約3.6 eV）の有機薄膜への密着性をAgを添加し改善したものである。しかし、これは、逆に空気中ではMg単体よりも金属膜の内部まで腐食が進行し易くなってしまっている。

【0017】有機薄膜EL素子は、ヒートシール時の熱や有機溶剤を含む接着材に弱いために、従来十分な封止方法が開発されていなかった。そのため、素子の保存や駆動は、真空中または乾燥Arガス中等の不活性雰囲気中で行なわれており、低仕事関数でかつ安定な陰極材料および空気中で安定に駆動するための封止技術の開発が求められていた。

【0018】また、従来最も高輝度が得られる代表的な電子輸送発光材料として知られているトリス（8-キノリノール）アルミニウムのLUMOのエネルギーレベルは、大気下で光電子放出法で測定した仕事関数の値から光学的エネルギーギャップ（2.75 eV）を引いて求めると、約3.1 eVであり、電子注入輸送材料として使われているBPBDの場合は2.7 eVである。そこで、これらの材料に効率的に電子注入を行ない、10000 cd/m<sup>2</sup>以上の高輝度の有機薄膜EL素子を得るための陰極材料としては、仕事関数が3.1 eVより小さく、高いフェルミレベルを持つLi（仕事関数2.9 eV）、Na（同2.75 eV）、K（同2.15 eV）等のアルカリ金属が期待できるが、単体金属ではきわめて酸化し易く不安定であるため、陰極として用いることができなかった。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題を解決するためになされたもので、従来使用されたMg-Ag合金よりも低仕事関数で、かつ比較的安定な陰極材料を用いた高輝度有機薄膜EL素子を提供すること、および空気中でも劣化しにくい有機薄膜EL素子を提供することを目的となされたものである。

【0020】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、基板上に、少なくとも陽極、正孔注入輸送層、有機電子輸送発光層、陰極、または少なくとも陽極、正孔注入輸送層、有機発光層、電子注入輸送層、陰極の順で構成される有機薄膜EL素子において、前記陰極が、アルカリ金属元素を含む陰極層と、Mg、Sn、Al、In、Ni、Cu、Ag、Au、Pt、Znから選ばれる金属元素を含む難腐食性金属陰極層を積層し、かつ、前記陰極上に金属酸化物、金属沸化物または金属硫化物からなる封止層を設けたことを特徴とする有機薄膜EL素子である。

【0021】さらに、前記封止層がGeOからなることを特徴とする有機薄膜EL素子である。

【0022】以下に本発明の実施例を示す図面の図1および図2に基いて説明する。図1は、本発明における有

機薄膜EL素子を、基板（1）上に陽極（2）、正孔注入輸送層（3）、有機電子輸送発光層（4）、陰極

（5）、封止層（6）の順に構成し、ガラス板（15）を接着剤（16）にて接着して密封した場合であり、図2の例は、基板（1）上に陰極（5）から逆の順に構成し、ガラス板（15）を接着剤（16）にて接着して密封した場合である。

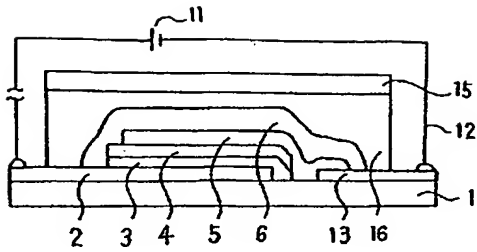
【0023】また、図3に示すように、有機電子輸送発光層（4）を有機発光層（7）と電子注入輸送層（8）とに機能を分離し、基板（1）上に陽極（2）、正孔注入輸送層（3）有機発光層（7）、電子注入輸送層（8）、陰極（5）封止層（6）の順に構成することもできるし、また図4に示すように、同様の構成を基板（1）上に陰極（5）から逆の順に構成することもできる。

【0024】陽極（2）は、ガラス等の透明絶縁性の基板（1）上にITOや酸化亜鉛アルミニウムのような透明導電性物質を真空蒸着やスパッタリング法等で被覆した表面抵抗10～50Ω/平方、可視光線透過率80%以上の透明電極、又は金やプラチナを薄く蒸着した半透明電極が望ましい。

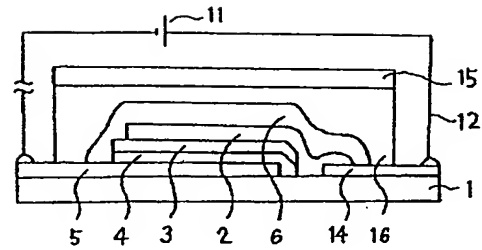
【0025】しかし、別の場合には、陽極（2）は不透明で、正孔注入輸送層（3）を通して有機電子輸送発光層（4）または有機発光層（7）へ正孔注入し易い仕事関数の大きい金、プラチナ、ニッケル等の金属板、シリコン、ガリウムリン、アモルファス炭化シリコン等の仕事関数が4.8 eV以上の半導体基板、もしくはそれらの金属や半導体を、絶縁性の基板（1）上に被覆した陽極（2）に用い、陰極（5）を透明電極もしくは半透明電極とすることもできる。陰極（5）も不透明であれば、有機電子輸送発光層（4）または有機発光層（7）の少なくとも一端が透明である必要がある。

【0026】次に透明な陽極（2）上に正孔注入輸送層（3）を形成するが、正孔注入輸送材料の好ましい条件は、酸化に対して安定で正孔移動度が大、イオン化エネルギーが陽極材料と発光層材料の中間にあり、成膜性が良く、少なくとも発光層材料の蛍光波長領域において実質的に透明である必要がある。具体的には、銅フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン類もしくはテトラフェニルジアミン誘導体等を単層で、または積層して使用する。テトラフェニルジアミン誘導体の代表的な材料としては、1,1-ビス（4-ジ-パラトリルアミノフェニル）シクロヘキサン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス（3-メチルフェニル）-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス（パラトリル）-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、N,N,N',N'-テトラ（パラトリル）-4,4'-ジアミノビフェニル等があげられるが、上記例に特に限定されるものではない。

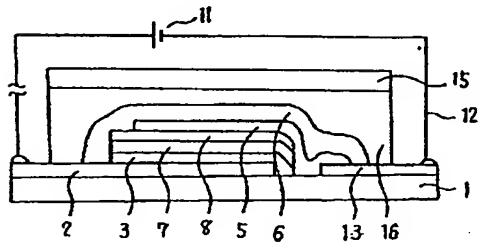
【図 1】



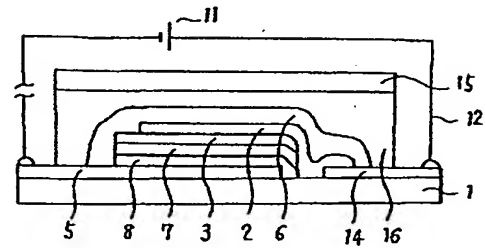
【図 2】



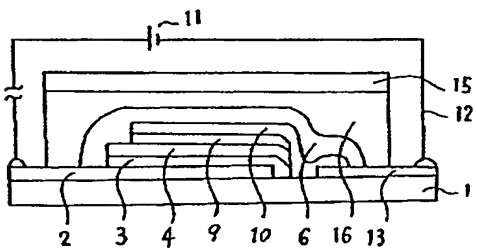
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (56) 参考文献 特開 昭60-165771 (J P, A)  
 特開 昭64-59791 (J P, A)  
 特開 昭64-43993 (J P, A)  
 実開 平1-168995 (J P, U)

- (58) 調査した分野(Int. Cl. <sup>8</sup>, DB名)  
 H05B 33/00 - 33/28